

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-330821

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl. C08F 4/658

C08F 10/00

(21)Application number : 06-132857 (71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1994 (72)Inventor : ONISHI MICHIO
MIYAZAKI SHINICHIRO
SUDA MAKOTO
OTA TAKESHI

(54) PRODUCTION OF OLEFIN-BASED COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce an olefin-based copolymer having a low crystallinity and high composition homogeneity by using a catalyst supporting a metallocene and having high activities, even without using expensive methylaluminoxanes or boron compounds.

CONSTITUTION: This method for producing an olefin-based copolymer with 15-85 mol% α -olefin content is to copolymerize ethylene with a 3C α -olefin in the presence of a catalyst comprising (A) a solid catalyst component prepared by reacting (i) a solid component obtained by reacting (a) a magnesium compound of the formula (I) $Mg(OR)_mX_{12-m}$ [R1 is a hydrocarbon group; X1 is a halogen; (m) is 0-2] with (b) an aluminum compound of the formula (II) AlR_2nX_{23-n} [R2 is a hydrocarbon group; X2 is a halogen; (n) is 0-2] with (ii) a titanium compound having a substituted or an unsubstituted cyclopentadienyl group and (B) an organoaluminum compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]
18.11.2003

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-330821

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl.⁸C 0 8 F 4/658
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-132857

(22) 出願日 平成6年(1994)6月15日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 大西 陸夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 宮崎 伸一郎

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 須田 誠

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高価なメチルアルミノキサンや硼素化合物を用いなくても高活性を有するメタロセン担持触媒を用いて、低結晶性で組成均質度の高い、オレフィン系共重合体を効率よく製造する方法を提供すること。

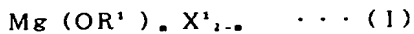
【構成】 (A) (イ) (a) 下記一般式 (I) で表されるマグネシウム化合物と (b) 下記一般式 (II) で表されるアルミニウム化合物との反応により得られた固体成分と、(ロ) 置換又は無置換のシクロペンタジエニル基をもつチタン化合物とを反応させて得られる固体触媒成分、及び (B) 有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと C₃ 以上の α-オレフィンとを共重合させて、該 α-オレフィン単位含有量が 15~85 モル% のオレフィン系共重合体を製造する。

Mg (OR¹)₂・X¹₂・… (I)Al R¹・X²・… (II)

(R¹, R² は炭化水素基、X¹, X² はハロゲン、m, n は 0~2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (イ) (a) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基、 X^1 はハロゲン原子、 m は0～2の実数を示し、 OR^1 が複数ある場合、各 OR^1 は同じでも異なっているもよく、 X^1 が複数ある場合、各 X^1 は同じでも異なっているもよい。) で表されるマグネシウム化合物と (b) 一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1～20の炭化水素基、 X^2 はハロゲン原子、 n は0～2の実数を示し、 R^2 が複数ある場合は、各 R^2 は同じでも異なっているもよく、 X^2 が複数ある場合は、各 X^2 は同じでも異なっているもよい。) で表されるアルミニウム化合物との反応により得られるアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分と、

(ロ) 置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を少なくとも1個有するチタン化合物(ここで、該シクロペンタジエニル基を複数有する場合は、各シクロペンタジエニル基は同じでも異なっているもよい。) とを反応させることにより得られる固体触媒成分、及び (B) 有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとを共重合させることを特徴とする該 α -オレフィン単位の含有量が15～85モル%のオレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項2】 オレフィン系共重合体が低結晶性のものである請求項1記載のオレフィン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン系共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、高価なメチルアルミノキサンや硼素化合物を用いなくとも、高活性を有し、かつ既存触媒との併用又は混合使用が可能な安価なメタロセン担持触媒を使用して、特に低結晶性で組成均質度の高いオレフィン系共重合体を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、注目を集めているカミンスキータイプの触媒は、汎用ポリオレフィン、特にオレフィン系共重合体製造用触媒として期待されているが、(1) 高価なメチルアルミノキサンや硼素化合物を必須成分として用いているために、触媒コストが高くつくのを免れない、(2) 助触媒種が異なるため、既存触媒との併用又は混合使用が困難である、などの欠点を有している。したがって、このような欠点を解消するために、メチルアルミノキサンや硼素化合物を全く用いなくとも、高活性を有する担持型触媒の開発が望まれていた。このような担持型触媒については、これまで二、三報告されているが〔例えば、「マクロモレキュラー・ケミストリイ (Ma

krmol.Chem.)」第194巻、第1745ページ(1993年)〕、工業触媒という観点に立つとより一層の改良が望まれている。

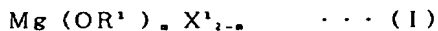
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の欠点を克服し、高価なメチルアルミノキサンや硼素化合物を用いなくとも、高活性を有し、かつ既存触媒との併用又は混合使用が可能な安価なメタロセン担持触媒を使用して、特に低結晶性で組成均質度の高いオレフィン系共重合体を効率よく製造する方法を開発することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のマグネシウム化合物と特定のハロゲン含有アルミニウム化合物との反応により得られたアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分と、シクロペンタジエニル基含有チタン化合物とを反応させて得られた固体触媒成分、及び有機アルミニウム化合物からなる触媒を用い、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとを共重合させ、かつ得られる共重合体中の該 α -オレフィン単位の含有量を特定の範囲に制御することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】 すなわち、本発明は、(A) (イ) (a) 一般式 (I)



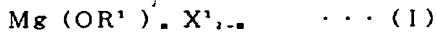
(式中、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基、 X^1 はハロゲン原子、 m は0～2の実数を示し、 OR^1 が複数ある場合、各 OR^1 は同じでも異なっているもよく、 X^1 が複数ある場合、各 X^1 は同じでも異なっているもよい。) で表されるマグネシウム化合物と (b) 一般式 (II)



(式中、 R^2 は炭素数1～20の炭化水素基、 X^2 はハロゲン原子、 n は0～2の実数を示し、 R^2 が複数ある場合は、各 R^2 は同じでも異なっているもよく、 X^2 が複数ある場合は、各 X^2 は同じでも異なっているもよい。) で表されるアルミニウム化合物との反応により得られるアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分と、

(ロ) 置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を少なくとも1個有するチタン化合物(ここで、該シクロペンタジエニル基を複数有する場合は、各シクロペンタジエニル基は同じでも異なっているもよい。) とを反応させることにより得られる固体触媒成分、及び (B) 有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとを共重合させることを特徴とする該 α -オレフィン単位の含有量が15～85モル%のオレフィン系共重合体の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明の方法においては、重合用触媒として、(A) 固体触媒成分及び(B) 有機アルミニウム化合物からなるものが用いられる。上記(A) 固体触媒成分は、(イ) 成分であるアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分と、(ロ) 成分である置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を少なくとも1個有するチタン化合物とを反応させることにより得られたものであり、また該(イ) 成分のアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分は、(a) マグネシウム化合物と(b) アルミニウム化合物との反応により得られたものである。ここで、上記(a) 成分のマグネシウム化合物としては、一般式(I)



で表される化合物が用いられる。

【0007】上記一般式(I)において、 R^1 は炭素数1~20の炭化水素基を示し、具体例としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基などが挙げられる。 X^1 は塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子、 m は0~2の実数を示す。また、 OR^1 が複数ある場合、各 OR^1 は同じでも異なってもよく、 X^1 が複数ある場合、各 X^1 は同じでも異なってもよい。

【0008】上記一般式(I)で表されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジ-n-プロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジベンジロキシマグネシウム、エトキシフェノキシマグネシウム、メトキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムクロリド、ブトキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、マグネシウムジクロリド、マグネシウムジブロミドなどが挙げられる。これらの中で、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、エトキシマグネシウムクロリド、ブトキシマグネシウムブロミド、マグネシウムジクロリド、マグネシウムジブロミドなどが好適である。これらのマグネシウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記(b) 成分のアルミニウム化合物としては、一般式(II)



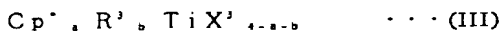
で表される化合物が用いられる。

【0009】一般式(II)において、 R^2 は炭素数1~20の炭化水素基を示し、飽和基や不飽和基であってもよく、直鎖状のものや分岐鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらには、硫黄、窒素、酸素、珪素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましいものとしては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のシクロアル

ケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基を挙げることができる。 X^2 は塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子を示し、 n は0~2の実数を示す。 R^2 が複数ある場合は、各 R^2 は同じでも異なってもよく、 X^2 が複数ある場合は、各 X^2 は同じでも異なってもよい。

【0010】上記一般式(II)で表されるアルミニウム化合物の具体例としては、アルミニウムトリクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、n-プロピルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、n-ブチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。これらの中で、特にエチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド及びジエチルアルミニウムクロリドが好適である。これらのアルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0011】該(イ) 成分、すなわちアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分の調製は、上記(a) 成分のマグネシウム化合物と(b) 成分のアルミニウム化合物とを、 Al/Mg 原子比が好ましくは0.5~100、より好ましくは2~20になるような割合で反応させることにより行われる。反応方法としては、触媒粒径制御の点から、まず0~50℃程度の低温で0.1~6時間、好ましくは0.5~2時間反応させ、次いで、反応を完結させるために50~100℃程度的高温で0.1~6時間、好ましくは0.5~2時間反応させるのが望ましい。最終的な固体成分中のアルミニウム含有量は0.01~10重量%の範囲に制御するのがよい。このようにして得られた(イ) 成分の固体成分に反応させる(ロ) 成分の遷移金属化合物としては、置換若しくは無置換のシクロペンタジエニル基を少なくとも1個有するチタン化合物(ここで、該シクロペンタジエニル基を複数有する場合は、各シクロペンタジエニル基は同じでも異なってもよい。)が用いられる。このチタン化合物としては、様々なものがあるが、例えば一般式(III)



で表される化合物を好ましく挙げることができる。上記一般式(III)において、 Cp^* はシクロペンタジエニル基又は置換シクロペンタジエニル基、 R^3 は水素原子、水酸基、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アミノ基又は置換アミノ基、 X^3 は塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子を示す。また、 a 及び b は、それぞれ $1 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 及び $1 \leq a + b \leq 4$ の

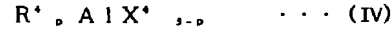
関係を満たす整数である。C p^{*}、R^{*}及びX^{*}がそれぞれ複数ある場合は、複数のC p^{*}、複数のR^{*}及び複数のX^{*}は、それぞれにおいて同じでも異なってもよい。

【0012】上記一般式(III)で表されるチタン化合物の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムモノクロリドハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムモノプロミドハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルブトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムブトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムヒドロキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエチルアミノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(インデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムメチルジクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムエチルジクロリド、シクロペンタジエニルインデニルチタニウムジクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリフェニル、シクロペンタジエニルチタニウムジメチルハイドライドなどが挙げられる。これらの中では、特にシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(インデニル)チタニウムジクロリド及びビス(シクロペンタジエニル)チタニウムモノクロリドハイドライドが好適である。これらのチタン化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】該重合用触媒における(A)成分の固体触媒成分の調製は、前記(イ)成分のアルミニウム及びマグネシウム含有固体成分と上記(ロ)成分のチタン化合物とを、Ti/Mg原子比が好ましくは0.01~100、より好ましくは0.05~50になるような割合で、0~200℃程度、好ましくは10~80℃の範囲の温度において1分~48時間程度、好ましくは0.5~24時間反応させることにより、行われる。

【0014】本発明における重合用触媒においては、上

記(A)成分の固体触媒成分と共に、(B)成分として有機アルミニウム化合物が用いられる。この有機アルミニウム化合物については、特に制限はないが、通常一般式(IV)及び(V)



で表されるものが用いられる。上記一般式(IV)及び(V)において、R^{*}及びR^{*}は、それぞれ炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のシクロアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアリールアルキル基などの炭化水素基、X^{*}は塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子を示す。pは1~3の実数である。また、R^{*}が複数ある場合は、各R^{*}は同じでも異なってもよく、X^{*}が複数ある場合は、各X^{*}は同じでも異なってもよい。

【0015】該有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムブトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。これらの中では、トリアルキルアルミニウムが好適である。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】上記(B)成分の有機アルミニウム化合物は、(A)成分の固体触媒成分中のチタン原子に対し、モル比で通常10~10000、好ましくは100~1000の範囲になるように用いられる。本発明の方法においては、上記重合用触媒の存在下、エチレンと炭素数3以上のα-オレフィンとを共重合させてオレフィン系共重合体を製造する。また、この際、必要に応じ、第三のコモノマーとして非共役ジエン化合物を共重合させてもよい。炭素数3以上のα-オレフィンとしては、例えばプロピレン；ブテン-1；ペンテン-1；ヘキセン-1；オクテン-1；ノネン-1；デセン-1；ウンデセン-1；ドデセン-1；テトラデセン-1；ヘキサデセン-1；オクタデセン-1；エイコセン-1などの直鎖状モノオレフィン、3-メチルブテン-1；3-メチルペンテン-1；4-メチルペンテン-1；2-エチルヘキセン-1；2, 2, 4-トリメチルペンテン-1などの分岐鎖モノオレフィンなどを挙げることができる。これらのα-オレフィンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。二種以上のα-オレフィンをを用いる場合、上記α-オレフィンを任意に組み合わせ

ることができる。

【0017】また、必要に応じて用いられる非共役ジエン化合物としては、例えば1,5-ヘキサジエン；1,6-ヘプタジエン；1,7-オクタジエン；1,8-ノナジエン；1,9-デカジエン；2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン；1,4-ジメチル-4-ト-ブチル-2,6-ヘプタジエンなどが挙げられる。これらの非共役ジエン化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。二種以上の非共役ジエン化合物を用いる場合、上記非共役ジエン化合物を任意に組

み合わせることができる。

【0018】本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。重合温度及び重合圧力については、特に制限はないが、重合温度は、通常40～150℃の範囲で選ばれ、また重合圧力は、通常1～30気圧の範囲で選ばれる。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記

(ロ)成分のチタン化合物(モル比)が、好ましくは1～10⁰、より好ましくは100～10¹となるように選ぶのがよい。また、本発明においては、得られるオレフィン系共重合体中の炭素数3以上の α -オレフィン単位の含有量を15～85モル%、好ましくは20～60モル%の範囲に制御することが必要である。これにより、低結晶性(ゴム状)のオレフィン系共重合体を製造することができる。このような低結晶性(ゴム状)のオレフィン系共重合体は、例えば樹脂改質用などとして有用である。重合に際し、溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。得られるオレフィン系重合体の分子量の調節は、従来触媒と同様に水素を用いて行うことができる。

【0019】本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げるることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。なお、図1は本

発明の実施態様の一例を示すフローチャートである。

【0020】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

(1) 固体触媒成分(A)の調製

十分に乾燥し、予め窒素で置換した内容積500ミリリットルのガラス製三つ口セパラブルフラスコに、ジエチルマグネシウム[Mg(OEt)₂] 14g及び精製ヘキサン120ミリリットルを仕込み、次いで、エチルアルミニウムジクロリド(AlEtCl₂)の50wt%ヘキサン溶液140ミリリットルを1時間かけて加えた。この際、反応温度は30～40℃に、攪拌回転数は350rpmに制御した。次いで、昇温して、還流温度で1時間反応を続けたのち、得られた固相部を大過剰の精製ヘキサンで洗浄し、固体成分(イ)を得た。この固体成分(イ)中のアルミニウム含有量は1.3wt%であった。次に、上記固体成分(イ)2gに対して、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド(CpTiCl₃)0.88ミリモルを含むトルエン溶液170ミリリットルを加え、30℃で20時間攪拌下に反応させたのち、固相部を精製トルエンで十分に洗浄して固体触媒成分(A)を得た。

【0021】(2) エチレンとプロピレンとの共重合
ガス流通式2リットルオートクレーブに、乾燥ヘプタン1.2リットル、トリイソブチルアルミニウム[Al(i-Bu)₃] 12.0ミリモルを加え、70℃まで昇温したのち、エチレンとプロピレンを、それぞれ2リットル/分、6リットル/分で供給し、調圧弁付きの排気ラインを開き、内圧を6バールに保った。ここに、上記(1)で調製した2.5×10⁻³ミリモルのチタン原子を含む固体触媒成分(A)のヘプタンスラリーを加え、30分間重合を行った。重合終了後、メタノールで反応を停止させ、生成ポリマーは大過剰のメタノール中に沈澱させたのち、80℃で6時間乾燥した。結果を第1表に示す。なお、表中のr₁・r₂はモノマー反応性の積で、¹³C-NMRより定量した。この値より、本発明で用いられる触媒系がランダム共重合性に優れることが分かる。また、図2に該ポリマーのGPC-FTIR(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー-フーリエ変換赤外線吸収スペクトル)測定結果を示す。この図から、該ポリマーは比較的分子量分布が広いにもかかわらず、ポリマー鎖中にプロピレン単位が均質に分散していることが分かる。

【0022】実施例2～4

実施例1において、エチレンとプロピレンのガス流量を第1表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0023】比較例1

実施例1において、固体成分(イ)として $Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$ の代わりに $Mg(OEt)_2$ を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0024】比較例2

実施例1において、固体成分(イ)として $Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$ の代わりに比表面積 $80m^2/g$ の $MgCl_2$ を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0025】実施例5~7

実施例1において、 $Al(i-Bu)_3$ 量を第1表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0026】実施例8

実施例1において、重合時に水素を0.5リットル/分用*

第1表~1

*いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0027】実施例9

実施例1において、 $Al(i-Bu)_3$ の代わりにトリオクチルアルミニウム $[Al(Oct)_3]$ を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0028】比較例3

実施例1において、固体成分(イ)として $Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$ の代わりに比表面積 $80m^2/g$ の $MgCl_2$ を用い、かつ $CpTiCl_3$ の代わりに $TiCl_4$ を用いた以外は、実施例1と同様にして実施した。結果を第1表に示す。

【0029】

【表1】

	固体成分(イ)	Ti化合物(ロ)	有機Al化合物(ハ)		水素 (リットル/分)
			種類	量(mmol)	
実施例1	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	—
実施例2	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	—
実施例3	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	—
実施例4	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	—
比較例1	$Mg(OEt)_2$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	—
比較例2	$MgCl_2$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	—
実施例5	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	8.0	—
実施例6	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	16.0	—
実施例7	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	24.0	—
実施例8	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$Ali-Bu_3$	12.0	0.5
実施例9	$Mg(OEt)_2/AlEt_2Cl$	$CpTiCl_3$	$AlOct_3$	12.0	—
比較例3	$MgCl_2$	$TiCl_4$	$Ali-Bu_3$	12.0	—

【0030】

【表2】

第1表-2

	エチレン (g/g分)	プロピレン (g/g分)	ポリマー			
			収量 (kg/g-TI)	九折の単位 含量(%)	$r_1 \cdot r_2$	極限粘度(η) (dl/g)
実施例1	2.0	6.0	449	33.0	1.19	2.36
実施例2	3.0	5.0	631	23.9	1.18	2.49
実施例3	4.0	4.0	738	21.0	1.23	2.53
実施例4	1.0	7.0	209	45.1	1.21	2.18
比較例1	2.0	6.0	trace	—	—	—
比較例2	2.0	6.0	3.2	43.7	2.96	1.51
実施例5	2.0	6.0	438	33.6	1.16	2.33
実施例6	2.0	6.0	491	32.4	1.20	2.37
実施例7	2.0	6.0	506	31.5	1.24	2.48
実施例8	2.0	6.0	221	26.0	1.21	1.27
実施例9	2.0	6.0	306	27.8	1.26	3.11
比較例3	2.0	6.0	244	51.8	2.34	1.52

(注) プロピレン単位含量 $r_1 \cdot r_2$: ^{13}C -NMRスペクトルより算出極限粘度(η): 135℃のデカリン中で測定

【0031】

【発明の効果】本発明のオレフィン系共重合体の製造において用いられる重合用触媒は、高価なメチルアルミノキサンや硼素化合物を用いなくても高活性を有する安価なメタロセン担持触媒であって、該触媒を用いることにより、特に低結晶性で組成均質度の高いオレフィン系共重合体を効率よく製造することができる。このオレフィン系共重合体は、例えば樹脂改質用などとして有用である。さらに、該触媒は既存触媒との併用又は混合使用が*

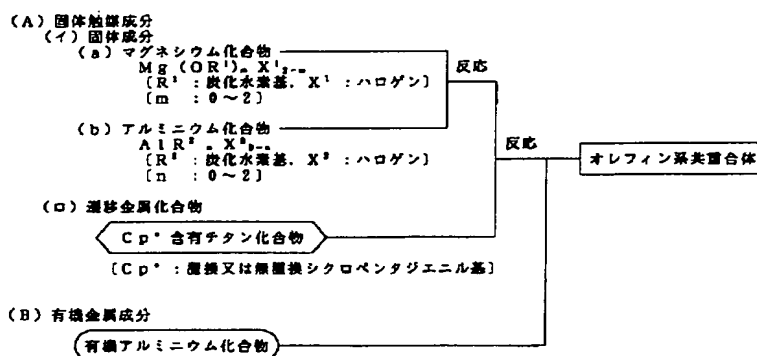
*可能であるとともに、既存プラントでの使用が可能であり、また、ポリエチレンやポリプロピレンなどの既存樹脂の高性能化又は差別化が可能である。

【図面の簡単な説明】

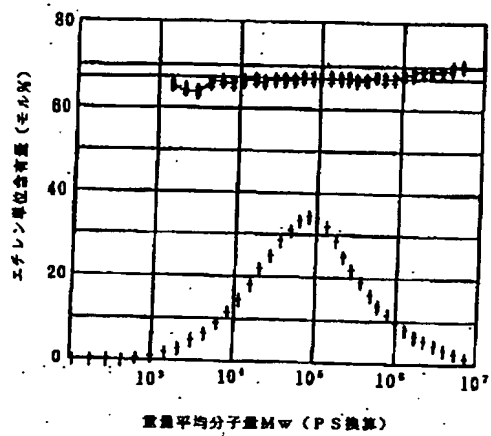
【図1】本発明の実施態様の一例を示すフローチャートである。

【図2】実施例1で得られたエチレン-プロピレン共重合体のGPC-FTIR測定結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 剛
千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内